

2 English translation of specification of Komai on page (7),
lines 10 to 26 in Japanese publication

According to the present invention, as an alternative, in lieu of chromate treatment, at least one of tetravalent V compounds is adjusted to an acidic solution with pH of preferably 6 or less by using a pH adjusting agent, such as, phosphate, and thereby obtain a treatment film containing, as a main component, besides P, a hydrous oxide of tetravalent V, obtained by using the surface treatment solution or, any one of a water-soluble compound of Mo, Ti or Zr is further added to the treatment solution. By using the surface treatment solution, Mo, Ti or Zr oxides or hydrous oxide (hereinafter referred to as hydrous oxide as a general term of oxide and hydrous oxide) are further taken into the film and thereby, a surface treated steel sheet, having film property which is equal to or higher than a chromate treated steel sheet, is obtained.

The reason for the foregoing is unclear however, it is considered that when the above-mentioned V in a state of tetravalent is added to a surface treatment solution, at the time when a steel sheet comes into contact or when a steel sheet is subjected to electrolytic treatment, there increases pH which is adjacent to the steel sheet surface in the surface treatment solution and there is formed hydrous oxide in a state of fine sol and moreover, when a P compound or a water-soluble

compound of Mo, Ti or Zr is further added, these compounds are taken in the V sol in the behavior of film formation similar to a case of V and thereby hardly soluble gel film, having excellent corrosion resistance, is formed.

In particular, it is thought that when the steel sheet is of a Zn-series plated steel sheet, there is produced, by combining with Zn and alloy element in the plating film, a component wherein V and addition elements of P, Mo, Ti and Zr form the main skeleton of the film and thereby the film is provided with excellent corrosion resistance.

一般に、鋼板上やめっき鋼板上には、表面特性を改善するために化成処理が施されている。化成処理としては、リン酸塩処理やクロメート処理が実施されることが多い。しかし、リン酸塩処理皮膜は多孔質であり、鋼板上に皮膜を形成させた場合、耐食性に乏しい。その改善策として、リン酸塩皮膜中にクロメートを取り込むことが従来より実施されており、これまでも多用されてきた。また、耐食性を重要視し、クロメート皮膜のみを形成させる単独のクロメート処理も実施されているが、上記したように環境に有害な影響を与える恐れがあり、クロメート処理に替わる化成処理が試みられている。しかし、これらの化成処理では、いずれもクロメート皮膜と同等以上の特性を示す皮膜は得られなかった。

本発明においては、クロメート処理に替わる処理として、4価のV化合物の1種以上をリン酸塩などのpH調整剤を用いて、好ましくはpHが6以下の酸性溶液に調整し、この表面処理液を用いて得られる4価のVの水和酸化物を主成分としPを含有する処理皮膜とするか、または、上記の処理液にさらに水溶性のMo化合物、Ti化合物、Zr化合物のいずれかを添加する。この表面処理液を用いて、Mo、Ti、またはZrの酸化物または水和酸化物（以下、酸化物と水和酸化物を総称して水和酸化物という。）を上記皮膜中にさらに取り込むことにより、クロメート処理皮膜と同等以上の皮膜特性を有する表面処理鋼板が得られる。

この理由についてはよく分からないが、上記のVを4価の状態では表面処理液に含有させることにより、鋼板と接触した際や鋼板を電解処理した際に、鋼板表面近傍の表面処理液のpHが上昇して緻密なゾル状の水和酸化物が形成され、さらに表面処理液にP化合物や水溶性のMo化合物、Ti化合物、Zr化合物などが含まれると、Vと同様な皮膜生成挙動によってこれらの化合物がVゾル中に取り込まれ、防錆性に優れた難溶性ゲル皮膜が形成されるものと考えられる。

特に前記鋼板がZn系のめっき鋼板である場合は、めっき皮膜中のZnや合金元素と結びついて、VとP、Mo、Ti、Zrなどの添加元素とが主に皮膜の骨格をなす成分となり、この皮膜が優れた防錆性を有するものとなると考えられる。

本発明においては、上記のようにして得られる表面処理皮膜の上層に、さらに無機処理または有機処理を施し薄い無機処理皮膜または有機処理皮膜を形成させ

3. English translation of paragraph [0047] of Matsuzaki in Japanese publication

[0047] A configuration of the metal component(γ) of at least one selected from the group consisting of Mg, Mn and Al contained in a film is not specified in particular and may exist as metal or as chemical compounds or as complex compounds, such as, an oxide, a hydroxide, a hydrous oxide, a phosphate compound, a coordinate compound. Ionic character and solubility of the compounds, a hydroxide, a hydrous oxide, a phosphate compound, a coordinate compound and so on also are not specified in particular. Each of the above-mentioned elements, which is a component(γ), together with phosphoric acid, a phosphate compound and oxide of fine particles, is formed into a complex compound in a film and forms a fine barrier film thereby contributing to the improvement of corrosion resistance.

を添加し、めっき皮膜中にこれらの金属を1ppm以上含有させておくことができる。この場合、めっき皮膜中の鉄族金属濃度の上限については特に制限はない。

【0041】次に、亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に形成される第1層皮膜である複合酸化物皮膜について説明する。この複合酸化物皮膜は、従来の酸化リチウムと酸化ケイ素からなる皮膜組成物に代表されるアルカリシリケート処理皮膜とは全く異なり、(α) 酸化物微粒子(好ましくは、酸化ケイ素)と、(β) リン酸及び/又はリン酸化合物と、(γ) Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属(但し、化合物及び/又は複合化合物として含まれる場合を含む)と、を含有する(好ましくは、主成分として含有する)複合酸化物皮膜である。

【0042】前記成分(α)である酸化物微粒子としては、耐食性の観点から特に酸化ケイ素(SiO_2 微粒子)が好ましい。また、酸化ケイ素の中でもコロイダルシリカが最も好ましい。コロイダルシリカとしては、例えば、日産化学工業(株)製のスノーテックスO、スノーテックスOS、スノーテックスOXS、スノーテックスOUP、スノーテックスAK、スノーテックスO40、スノーテックスOL、スノーテックスOL40、スノーテックスOZL、スノーテックスXS、スノーテックスS、スノーテックスNXS、スノーテックスNS、スノーテックスN、スノーテックスQAS-25、触媒化成工業(株)製のカタロイドS、カタロイドSI-350、カタロイドSI-40、カタロイドSA、カタロイドSN、旭電化工業(株)製アデライトAT-20~50、アデライトAT-20N、アデライトAT-300、アデライトAT-300S、アデライトAT20Qなどを用いることができる。

【0043】これらの酸化ケイ素の中でも、特に粒子径が14nm以下のもの、さらには好ましくは8nm以下のものが耐食性の観点から望ましい。また、酸化ケイ素としては、乾式シリカ微粒子を皮膜組成物溶液に分散させたものを用いることもできる。この乾式シリカとしては、例えば、日本アエロジル(株)製アエロジル200、アエロジル3000、アエロジル300CF、アエロジル380などを用いることができ、なかでも粒子径12nm以下、さらに好ましくは7nm以下のものが望ましい。

【0044】酸化物微粒子としては、上記の酸化ケイ素のほかに、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化セリウム、酸化アンチモンなどのコロイド溶液、微粉末などを用いることもできる。耐食性および溶接性の観点から上記成分(α)の好ましい付着量は0.01~3000mg/m²、より好ましくは0.1~1000mg/m²、さらに好ましくは1~500mg/m²である。また、耐食性と高度の導電性及びスポット溶接性を同時に得るという観点からは、上記成分

(α)の好ましい付着量は1~600mg/m²である。

【0045】前記成分(β)であるリン酸及び/又はリン酸化合物は、例えば、オルトリン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、メタリン酸などこれらの金属塩や化合物などの1種又は2種以上を皮膜組成物中に添加することにより皮膜成分として配合することができる。また、皮膜組成物に有機リン酸やそれらの塩(例えば、フィチン酸、フィチン酸塩、ホスホン酸、ホスホン酸塩及びこれらの金属塩)の1種以上を添加してもよい。また、そのなかでも第一リン酸塩が皮膜組成物溶液の安定性の面から好適である。また、リン酸塩として第一リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、第三リン酸アンモニウムの1種以上を皮膜組成物溶液に添加すると、耐食性がより改善される傾向が認められた。その理由は明らかでないが、これらのアンモニウム塩を使用した場合には、皮膜組成物溶液のpHを高くしても液がゲル化しない。一般に、アルカリ域では金属塩が不溶性となるため、pHの高い皮膜組成物溶液から皮膜が形成される場合に、より難溶性の化合物が乾燥過程で生じるものと考えられる。

【0046】皮膜中でのリン酸、リン酸化合物の存在形態も特別な限定はなく、また、結晶若しくは非結晶であるか否かも問わない。また、皮膜中でのリン酸、リン酸化合物のイオン性、溶解度についても特別な制約はない。耐食性および溶接性などの観点から上記成分(β)の好ましい付着量は P_2O_5 量換算で0.01~3000mg/m²、より好ましくは0.1~1000mg/m²、さらに好ましくは1~500mg/m²である。また、耐食性と高度の導電性及びスポット溶接性を同時に得るという観点からは、上記成分(β)の好ましい付着量は1~600mg/m²である。

【0047】前記成分(γ)であるMg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属が皮膜中に存在する形態は特に限定されず、金属として、或いは酸化物、水酸化物、水和酸化物、リン酸化合物、配位化合物などの化合物若しくは複合化合物として存在してよい。これらの化合物、水酸化物、水和酸化物、リン酸化合物、配位化合物などのイオン性、溶解度などについても特に限定されない。成分(γ)である上記各元素は皮膜中でリン酸、リン酸化合物及び酸化物微粒子と複合化合物を形成し、緻密なバリアー性皮膜を形成して耐食性向上に寄与する。

【0048】これらの元素のうちMgは、腐食環境下でカソード反応によってOHイオンが生成して界面がアルカリ性になり、緻密で難溶性の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ として沈殿することにより皮膜の欠陥を封鎖し、腐食反応を抑制するものと考えられる。Mnは、腐食環境下でカソード反応によってOHイオンが生成して界面がアルカリ性になり、緻密で難溶性のリン酸塩若しくは水酸化物として